

# METHOD AND DEVICE FOR PULLING SILICON SINGLE CRYSTAL

Publication number: JP2001261494

Publication date: 2001-09-26

Inventor: FU SHINRIN; SAKAMOTO YOSHIAKI; WATANABE TAKASHI; ONO NAOKI; SHIMANUKI YASUSHI

Applicant: MITSUBISHI MATERIAL SILICON

Classification:

- international: C30B29/06; C30B15/14; H01L21/208; C30B29/06; C30B15/14; H01L21/02; (IPC1-7): C30B29/06; C30B15/14; H01L21/208

- European:

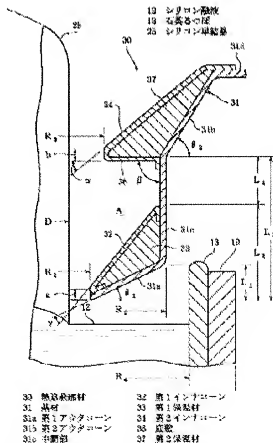
Application number: JP20000071451 20000315

Priority number(s): JP20000071451 20000315

Report a data error here

## Abstract of JP2001261494

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce vacancy point defects and vacancy lumps and to improve pressure resistant characteristics of an oxide film of a silicon wafer when it is produced. **SOLUTION:** In a method comprising pulling a silicon single crystal 25 from a silicon melt 12 stored in a quartz crucible 13, the silicon single crystal 25 is pulled under such conditions that, when the temperature gradients in the crystal axis direction at the center part and the outer peripheral part of the single crystal 25 in the vicinity of the solid-liquid interface between the silicon single crystal 25 and the silicon melt are defined as G1 and G2 (deg.C/mm), respectively, a formula:  $G2/G1 \leq 1.3$  (deg.C/mm) is satisfied, and the time until the temperature in the vicinity of the outer peripheral surface of the silicon single crystal 25 is lowered from 1,400 deg.C to 1,000 deg.C accompanied with pulling is  $\geq 400$  min.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード* (参考)
C 3 0 B	29/06	C 3 0 B	29/06
	15/14		4 G 0 7 7
H 0 1 L	21/208	H 0 1 L	21/208
			P

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-71451(P2000-71451)

(22) 出願日 平成12年3月15日 (2000.3.15)

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(72) 発明者 符 森林

東京都千代田区大手町一丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72) 発明者 坂本 吉亮

東京都千代田区大手町一丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(74) 代理人 100086372

弁理士 須田 正義

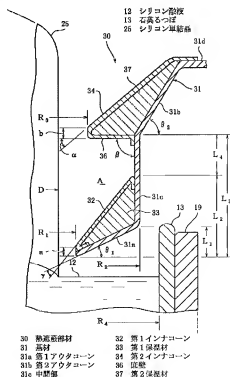
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶の引上げ方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 シリコン単結晶のベカンシー点欠陥のみならずベカンシー固まりも低減する。シリコンウェーハにしたときの酸化膜耐圧特性を改善する。

【解決手段】 石英のつば13に貯留されたシリコン融液12からシリコン単結晶25を引上げる方法において、シリコン単結晶とシリコン融液の固液界面近傍での単結晶中心位置及び単結晶外周面位置における結晶軸方向の温度勾配をそれぞれ $G_1$  (°C/mm) 及び $G_2$  (°C/mm) とするとき、シリコン単結晶を $G_2 - G_1 \leq 1.3$  (°C/mm) の条件を満たし、かつ引上げに伴ってシリコン単結晶25の外周面近傍の温度が1400°Cから1000°Cに降下するまでの時間が400分以上となるように引上げる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英をつば(13)に貯留されたシリコン融液(12)からシリコン単結晶(25)を引上げる方法において、

前記シリコン単結晶と前記シリコン融液の固液界面近傍での単結晶中心位置及び単結晶外周面位置における結晶軸方向の温度勾配をそれぞれ $G_1$  (°C/mm)及び $G_2$  (°C/mm)とすると、次の式(1)を満たし、かつ引上げに伴って前記シリコン単結晶(25)の中心及び外周面近傍の温度が $1400^{\circ}\text{C}$ から $1000^{\circ}\text{C}$ に降下するまでの時間が $400$ 分以上となるように引上げることと特徴とするシリコン単結晶の引上げ方法。

$$G_2 - G_1 \leq 1.3 \text{ (}^{\circ}\text{C/mm)} \quad \cdots (1)$$

【請求項2】 チャンバ(11)内に設けられシリコン融液(12)が貯留された石英をつば(13)と、前記石英をつば(13)の外周面を包囲し前記シリコン融液(12)を加熱するヒータ(18)と、前記シリコン融液(12)から引上げられるシリコン単結晶(25)の外周面を包囲しかつ下端が前記シリコン融液(12)表面から間隔をあけて上方に位置し前記ヒータ(18)からの輻射熱を遮る円筒状の熱遮蔽部材(30)とを備えたシリコン単結晶の引上げ装置において、前記熱遮蔽部材(30)の基材(31)の下部が下方に向うに従って半径が小さくなる第1アウタコーン(31a)に形成され、

前記基材(31)の上部が上方に向うに従って半径が大きくなる第2アウタコーン(31b)に形成され、

前記第1アウタコーン(31a)及び前記基材(31)の中間部(31c)が下方に向うに従って半径が小さくなる第1インナーコーン(32)により覆われ、

前記第1インナーコーン(32)と前記第1アウタコーン(31a)及び前記基材(31)の中間部(31c)との間に第1保温材(33)が充填され、

前記第2アウタコーン(31b)が上方に向うに従って半径が大きくなる第2インナーコーン(34)と前記第2インナーコーン(34)の下端に連続しかつ前記第2アウタコーン(31b)の下端近傍に接続する底壁(36)とにより覆われ、前記第2インナーコーン(34)及び前記底壁(36)と前記第2アウタコーン(31b)との間に第2保温材(37)が充填されたことを特徴とするシリコン単結晶の引上げ装置。

【請求項3】 第1アウタコーン(31a)の水平面とのなす角度を $\theta_1$ とし、第2アウタコーン(31b)の水平面とのなす角度を $\theta_2$ とし、第2インナーコーン(34)と底壁(36)とのなす角度を $\alpha$ とし、前記底壁(36)と基材(31)の中間部(31c)とのなす角度を $\beta$ とし、前記第1アウタコーン(31a)と第1インナーコーン(32)とのなす角度を $\gamma$ とし、前記第1インナーコーン(32)の内端部の高さ $a$ とし、前記第2インナーコーン(34)の内端部の高さ $b$ とし、前記第1アウタコーン(31a)の下端から上端までの鉛直方向の距離を $L_1$ とし、前記第1アウタコーン(31a)の下端から前記第1インナーコーン(32)の上端までの鉛直方向の距

離を $L_2$ とし、前記第1アウタコーン(31a)の下端から前記第2アウタコーン(31b)の下端までの鉛直方向の距離を $L_3$ とし、前記第1インナーコーン(32)の上端から前記第2アウタコーン(31b)の下端までの鉛直方向の距離を $L_4$ とすると、次の式(2)～(12)を満たす請求項2記載の引上げ装置。

$$0^{\circ} < \theta_1 \leq 50^{\circ} \quad \cdots (2)$$

$$0^{\circ} < \theta_2 \leq 90^{\circ} \quad \cdots (3)$$

$$10^{\circ} \leq \alpha \leq 60^{\circ} \quad \cdots (4)$$

$$60^{\circ} \leq \beta \leq 120^{\circ} \quad \cdots (5)$$

$$10^{\circ} \leq \gamma \leq 60^{\circ} \quad \cdots (6)$$

$$0 \text{ mm} \leq a \leq 100 \text{ mm} \quad \cdots (7)$$

$$0 \text{ mm} \leq b \leq 100 \text{ mm} \quad \cdots (8)$$

$$0 \text{ mm} \leq L_1 \leq 100 \text{ mm} \quad \cdots (9)$$

$$10 \text{ mm} \leq L_2 \leq 500 \text{ mm} \quad \cdots (10)$$

$$30 \text{ mm} \leq L_3 \leq 800 \text{ mm} \quad \cdots (11)$$

$$10 \text{ mm} \leq L_4 \leq 300 \text{ mm} \quad \cdots (12)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョクラルスキー法(CZ法)により石英をつばに貯留されたシリコン融液からシリコン単結晶を引上げる方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】図8に示すように、この種のシリコン単結晶引上げ装置では、チャンバ1内部にシリコン融液2を貯留する石英をつば3が設けられ、この石英をつば3は黒鉛セパタ4に収容される。シリコン融液2は石英をつば3の周囲に配置した円筒状のヒータ5で所定温度に加熱制御され、このシリコン融液2からシリコン単結晶6が引上げられる。この引上げ装置は更にヒータ5の周囲に配置された円筒状の保温筒7と、この保温筒7の上部にアッパリング8を介して取付けられ石英をつば3と同軸に円筒状の熱遮蔽部材9とを備える。この熱遮蔽部材9はヒータ5からの輻射熱を遮るとともに、チャンバ1内に供給されるアルゴンガスを通過させてシリコン融液4の表面に吹き付け、シリコン融液2から発生するSiOガス又はSiO<sub>2</sub>ガスを吹き流すものである。

【0003】従来、熱遮蔽部材9はアッパリング8上に載るフランジ部9aと、このフランジ部9aに連結し引上げられるシリコン単結晶6の周囲を包囲する円筒状の直胴部9bと、この直胴部9bの下端に連結され下方に向うに従って半径が小さくなるコーン部9cとを有する。この熱遮蔽部材9はカーボン、モリブデン、タングステン等の耐熱性部材により作られる。この熱遮蔽部材9を用いて、単結晶中にベカンシー点欠陥(vacancy point defect)を生じようとする速度でシリコン単結晶を引上げた場合でも、引上げ方向の約 $1400 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲は比較的に長い。単結晶内部で外方拡散(単結晶の内部から外側に向う拡散)や坂道拡散(高温

側即ち下方に向う拡散)が促進されるため、その点欠陥の密度を低減する。ここで、ペーカンシー点欠陥とは、一つのシリコン原子がシリコン結晶格子で正常的な位置の一つから離脱した点欠陥をいう。この結果、この単結晶から切り出したシリコンウェハの表面に酸化膜を形成し、この酸化膜を介して直流電圧を印加したときの酸化膜の耐圧特性 (Time Zero Dielectric Breakdown、T ZDB) は比較的良好になる。

【0004】一方、本出願人は図9に示すように、熱遮蔽部材10を備えた単結晶引上げ装置を提案した(特願平11-177535)。図9において、図8と同一構成要素は同一符号で示している。この熱遮蔽部材10は半径が下方に向けて漸次小さくなるデーナ状の円筒部材であり、その上端のフランジ部10aがアップリング8を介して保温筒7の上部に取付けられる。熱遮蔽部材10の下端10bはシリコン融液2の表面近傍に位置し、熱遮蔽部材10の下端面10cは、半径方向内側から半径方向外側に上方に向けて傾斜して形成される。この下端面10cの水平面に対する傾斜角 $\theta$ は30度である。熱遮蔽部材10は内部に炭素繊維からなる保温材10eを充填したカーボン板10fにより構成される。この熱遮蔽部材10は、その下端部10dが上部より厚肉な保温材10eで形成されている。この熱遮蔽部材10を用いて、前述した速度とほぼ同一速度でシリコン単結晶を引上げ場合、シリコン単結晶とシリコン融液の固液界面近傍での単結晶中心位置及び単結晶外周面位置における結晶軸方向の温度勾配をそれぞれ $G_1$  (°C/mm) 及び $G_2$  (°C/mm) とするときに、両温度勾配の差 ( $G_2 - G_1$ ) が1.3 (°C/mm) 程度以下で比較的小さいため、前述したペーカンシー点欠陥が単結晶中で三次元的に集まったペーカンシー固まり (vacancy agglomerates) が形成されにくくなる。このペーカンシー固まりには、COP (Crystal Originated Particles) やFPD (Flaw Pattern Defect) 等がある。COPはSC-1洗浄後にレーザパーティクルカウンタでパーティクルとしてカウントされた底の深いエッチピットであり、FPDはシリコン融液から引上げられたシリコン単結晶から切り出したシリコンウェハを長時間化学エッチング (Secco エッチング液) したときに現れる特異なフローパターンを呈する痕跡の源である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図8に示す熱遮蔽部材9を用いた場合、シリコン単結晶とシリコン融液の固液界面近傍での上記両温度勾配の差 ( $G_2 - G_1$ ) が2.0 (°C/mm) 程度以上で比較的大きくなるため、COP等の三次元的なペーカンシー固まりの密度が熱遮蔽部材10を用いた場合より高くなる。このため、この単結晶から切り出したシリコンウェハの表面に酸化膜を形成して、その耐圧を評価したときに酸化膜耐圧特性が悪化する不具合があった。また図9に示す

熱遮蔽部材10を用いた場合、引上げ方向の約1400~1000°Cの温度範囲が比較的小さいため、単結晶中のペーカンシー点欠陥の外方拡散や坂道拡散が十分に行われない。この結果、この単結晶から作られたシリコンウェハの酸化膜耐圧特性が図8に示す熱遮蔽部材9を用いた場合より悪化する問題点があった。

【0006】本発明の目的は、シリコン単結晶のペーカンシー点欠陥のみならずペーカンシー固まりも低減し得るシリコン単結晶の引上げ方法及びその装置を提供することにある。本発明の別の目的は、シリコンウェハにしたときの酸化膜耐圧特性を改善し得るシリコン単結晶の引上げ方法及びその装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1及び図2に示すように、石英るつぼ13に貯留されたシリコン融液12からシリコン単結晶25を引上げる方法において、シリコン単結晶とシリコン融液の固液界面近傍での単結晶中心位置及び単結晶外周面位置における結晶軸方向の温度勾配をそれぞれ $G_1$  (°C/mm) 及び $G_2$  (°C/mm) とするとき、次の式(1)を満たし、かつ引上げに伴ってシリコン単結晶25の中心及び外周面近傍の温度が1400°Cから1000°Cに降下するまでの時間が400分以上となるように引上げること特徴とするシリコン単結晶の引上げ方法である。

【0008】

$$G_2 - G_1 \leq 1.3 \text{ (°C/mm)} \quad \cdots (1)$$

請求項1に係る引上げ方法によれば、両温度勾配の差 ( $G_2 - G_1$ ) が1.3 (°C/mm) 程度以下で比較的小さいため、単結晶中のCOP等の三次元欠陥であるペーカンシー固まりの密度が低減する。また単結晶25の外周面近傍の温度が1400°Cから1000°Cに降下するまでの時間が400分以上とされたため、単結晶内部で外方拡散や坂道拡散が促進され、単結晶中のペーカンシー点欠陥の密度を低減する。

【0009】請求項2に係る発明は、チャンパ11内に設けられシリコン融液12が貯留された石英るつぼ13と、この石英るつぼ13の外周面を包囲しシリコン融液12を加熱するヒータ18と、シリコン融液12から引上げられるシリコン単結晶25の外周面を包囲かつ下端がシリコン融液12表面から間隔を空けて上方に位置しヒータ18からの放射熱を導る円筒状の熱遮蔽部材30とを備えたシリコン単結晶の引上げ装置の改良である。その特徴ある構成は、熱遮蔽部材30の基材31の下部が下方に向うに従って半径が小さくなる第1アウタコーン31aに形成され、基材31の上部が上方に向うに従って半径が大きくなる第2アウタコーン31bに形成され、第1アウタコーン31a及び基材31の中間部31cが下方に向うに従って半径が小さくなる第1インナコーン31dと第1アウタコーン31a及び基材31の中間部31c

との間に第1保温材33が充填され、第2アウタコーン31bが上方に向うに従って半径が大きくなる第2インナーコーン34とこの第2インナーコーン34の下端に連設されかつ第2アウタコーン31bの下端近傍に接続する底壁36とにより覆われ、第2インナーコーン34及び底壁36と第2アウタコーン31bとの間に第2保温材37が充填されたことにある。請求項2に係る引上げ装置によれば、請求項1に記載された引上げ条件を実現でき、本発明の目的が達成される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。図1及び図2に示すように、シリコン単結晶の引上げ装置20のチャンバ11内には、シリコン融液12を貯留する石英るつぼ13が設けられ、この石英るつぼ13は黒鉛サセプタ14に収容される。石英るつぼ13の下面は上記黒鉛サセプタ14を介して支軸16の上端に固定され、この支軸16の下部はつぼ駆動手段17に接続される(図1)。るつぼ駆動手段17は図示しないが石英るつぼ13を回転させる第1回転用モータと、石英るつぼ13を昇降させる昇降用モータとを有し、これらのモータにより石英るつぼ13が所定の方向に回転し得るとともに、上下方向に移動可能となっている。石英るつぼ13の外周面は石英るつぼ13から所定の間隔をあけてカーボンヒータ18により包囲され、このヒータ18は保温筒19により包囲される。ヒータ18は石英るつぼ13に投入された高純度のシリコン多結晶を加熱・溶融してシリコン融液12にする。またチャンバ11の上端には円筒状のケーシング21が接続される。このケーシング21には引上げ手段22が設けられる。引上げ手段22はケーシング21の上端部に水平状態で旋回可能に設けられた引上げヘッド(図示せず)と、このヘッドを回転させる第2回転用モータ(図示せず)と、ヘッドから石英るつぼ13の回転中心に向って垂下されたワイヤケーブル23と、上記ヘッド内に設けられワイヤケーブル23を巻取り又は繰出す引上げ用モータ(図示せず)とを有する。ワイヤケーブル23の上端にはシリコン融液12に浸してシリコン単結晶25を引上げるための種結晶24が取付けられる。

【0011】またケーシング21の周壁にはチャンバ11内にアルゴンガスのような不活性ガスを供給するための供給パイプ27が接続される。またチャンバ11の底壁には不活性ガスを排出するための排出パイプ28の一端が接続され、この他端には図示しない真空ポンプが接続される。供給パイプ27及び排出パイプ28にはこれらのパイプ27、28を流れる不活性ガスの流量を調整する第1及び第2流量調整弁27a、28aがそれぞれ設けられる。また引上げ用モータの出力軸(図示せず)にはロータリエンコーダ(図示せず)が設けられ、るつぼ駆動手段17には石英るつぼ13内のシリコン融液12の重量を検出する重量センサ(図示せず)と、支軸1

6の昇降位置を検出するリニアエンコーダ(図示せず)とが設けられる。ロータリエンコーダ、重量センサ及びリニアエンコーダの各検出出力はコントローラ(図示せず)の制御入力に接続され、コントローラの制御出力は引上げ手段22の引上げ用モータ及びるつぼ駆動手段の昇降用モータにそれぞれ接続される。またコントローラにはメモリ(図示せず)が設けられ、このメモリにはロータリエンコーダの検出出力に対するワイヤケーブル23の巻取り長さ、即ちシリコン単結晶25の引上げ長さが第1マップとして記憶され、重量センサの検出出力に対する石英るつぼ13内のシリコン融液12の液面レベルが第2マップとして記憶される。コントローラは重量センサの検出出力に基づいて石英るつぼ13内のシリコン融液12の液面を常に一定のレベルに保つように、るつぼ駆動手段17の昇降用モータを制御するように構成される。

【0012】またシリコン単結晶25の外周面と石英るつぼ13の内周面との間にはシリコン単結晶25を包囲する熱遮蔽部材30が設けられる。図1に詳しく示すように、この熱遮蔽部材30は、その基材31の下部が下方に向うに従って半径が小さくなる第1アウタコーン31aに形成される。また基材31の上部が上方に向うに従って半径が大きくなる第2アウタコーン31bに形成される。基材31の中間部31cは両アウタコーン31aと31bの間に設けられ、石英るつぼ13と同様に円筒状に形成される。中間部31cはこの実施の形態では同一半径の円筒であるが、下方に向うに従って半径が小さくなるコーンでもよい。第1アウタコーン31a及び中間部31cは下方に向うに従って半径が小さくなる第1インナーコーン32により覆われ、第1インナーコーン32と第1アウタコーン31a及び中間部31cとの間には第1保温材33が充填される。また第2アウタコーン31bは、上方に向うに従って半径が大きくなる第2インナーコーン34とこの第2インナーコーン34の下端に連設されかつ第2アウタコーン31bの下端に接続する底壁36とにより覆われる。この第2インナーコーン34及び底壁36と第2アウタコーン31bとの間には第2保温材37が充填される。この第2アウタコーン31bの上端には基材31のフランジ部31dが連設され、フランジ部31dは保温筒19の上部に設けられたアップリング26に取付けられる。フランジ部31dをアップリング26に取付けることにより、第1アウタコーン31aの下端がシリコン融液12の表面から所定の距離だけ上方に位置するようになる。第1アウタコーン31a、中間部31c、第2アウタコーン31b及びフランジ部31dは一体的に形成される。基材31、両インナーコーン32、34及び底壁36はそれぞれカーボン、モリブデン、タングステンにより、或いは表面にSiCがコーティングされたカーボン等により形成される。また両保温材33、37はフェルト状の炭素繊維により形成され

る。

【0013】シリコン単結晶25の直径をDとし、第1インナコーン32の下端の半径をR<sub>1</sub>とし、中間部31cの半径をR<sub>2</sub>とし、第2インナコーン34の下端の半径をR<sub>3</sub>とし、石英をつば13の半径をR<sub>4</sub>とすると、 $(D/2) < R_1 < R_3 < R_2 < R_4$ の関係有するように形成される。この実施の形態では、第1アウタコーン31aの水平面とのなす角度を $\theta_1$ とし、第2アウタコーン31bの水平面とのなす角度を $\theta_2$ とし、第2インナコーン34と底壁36とのなす角度を $\alpha$ とし、底壁36と基材31の中間部31cとのなす角度を $\beta$ とし、第1アウタコーン31aと第1インナコーン32とのなす角度を $\gamma$ とし、第1インナコーン32の内端面の高さをaとし、第2インナコーン34の内端面の高さをbとし、第1アウタコーン31aの下端から上端までの鉛直方向の距離をL<sub>1</sub>とし、第1アウタコーン31aの下端から第1インナコーン32の上端までの鉛直方向の距離をL<sub>2</sub>とし、第1アウタコーン31aの下端から第2アウタコーン31bの下端までの鉛直方向の距離をL<sub>3</sub>とし、第1インナコーン32の上端から第2アウタコーン31bの下端までの鉛直方向の距離をL<sub>4</sub>とすると、次の式(2)～(12)を満たすように、熱遮蔽部材30は構成される。

【0014】

$$0^\circ < \theta_1 \leq 50^\circ \quad \cdots (2)$$

$$0^\circ < \theta_2 \leq 90^\circ \quad \cdots (3)$$

$$10^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ \quad \cdots (4)$$

$$60^\circ \leq \beta \leq 120^\circ \quad \cdots (5)$$

$$10^\circ \leq \gamma \leq 60^\circ \quad \cdots (6)$$

$$0\text{mm} \leq a \leq 100\text{mm} \quad \cdots (7)$$

$$0\text{mm} \leq b \leq 100\text{mm} \quad \cdots (8)$$

$$0\text{mm} \leq L_1 \leq 100\text{mm} \quad \cdots (9)$$

$$10\text{mm} \leq L_2 \leq 500\text{mm} \quad \cdots (10)$$

$$30\text{mm} \leq L_3 \leq 800\text{mm} \quad \cdots (11)$$

$$10\text{mm} \leq L_4 \leq 300\text{mm} \quad \cdots (12)$$

このように構成されたシリコン単結晶の引上げ装置の動作を説明する。シリコン単結晶25をシリコン融液12から所定の引上げ速度で引上げると、このシリコン単結晶とシリコン融液の固液界面近傍の温度分布は、シリコン融液12からの輻射熱により第1保温材33の温度が上昇しているため、シリコン単結晶25からの急激な放熱は抑制され、シリコン単結晶25の外周部の急激な温度低下を阻止できる。この固液界面近傍での単結晶中心位置及び単結晶外周面位置における結晶軸方向の温度勾配をそれぞれG<sub>1</sub> (°C/mm)及びG<sub>2</sub> (°C/mm)とすると、両温度勾配の差(G<sub>2</sub>-G<sub>1</sub>)は1.3 (°C/mm)以下となり、シリコン単結晶25中の鉛直方向の温度勾配の径方向分布が略均一になる。この結果、COP等の三次元欠陥であるベカンシー固まりの密度が低減する。なお、この両温度勾配の差(G<sub>2</sub>-G<sub>1</sub>)は、 $\theta_1$

を20～40度にし、 $\theta_2$ を50～70度にし、 $\alpha$ を30～50度にし、 $\beta$ を80～100度にし、 $\gamma$ を20～40度にし、L<sub>4</sub>を100～150mmにすることにより、更に小さい1.0 (°C/mm)以下にすることができ、またシリコン単結晶とシリコン融液の固液界面近傍とは、シリコン単結晶25とシリコン融液12の固液界面から結晶軸方向に0～10mm離れた位置をいう。

【0015】またシリコン単結晶25が引上げられて、第1保温材33と第2保温材37の間の領域A(図1)に達すると、底壁36の存在によりこの領域Aでは不活性ガスの流下によっても熱の移動が比較的小なく高温を維持する。また保温材37の存在により、シリコン単結晶25からの放熱は抑制される。このため、この領域A及び第2インナコーン37に接する単結晶25の外周面の温度が降下しにくくなり、単結晶25の中心及び外周面近傍の温度が1400°Cから1000°Cに降下するまでの時間が400分以上、好ましくは430分以上かかるようになる。この結果、単結晶中のベカンシー点欠陥の外方拡散や坂道拡散が促進され、ベカンシー点欠陥密度が低減する。

【0016】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>図1及び図2に示すような直径(D)が15±5mmのシリコン単結晶25を引上げるためのシリコン単結晶の引上げ装置20を用いた。この装置20の熱遮蔽部材30の各部位のサイズ及び角度は以下の通りである。第1インナコーン32の下端の半径R<sub>1</sub>は100mmであり、中間部31cの半径R<sub>2</sub>は195mmであり、第2インナコーン34の下端の半径R<sub>3</sub>は100mmであり、石英をつば13の半径R<sub>4</sub>は220±5mmであった。また第1アウタコーン31aの水平面とのなす角度 $\theta_1$ は30度であり、第2アウタコーン31bの水平面とのなす角度 $\theta_2$ は75度であり、第2インナコーン34と底壁36とのなす角度 $\alpha$ は55度であり、底壁36と基材31の中間部31cとのなす角度 $\beta$ は90度であり、第1アウタコーン31aと第1インナコーン32とのなす角度 $\gamma$ は35度であった。また第1インナコーン32の内端面の高さaは15mmであり、第2インナコーン34の内端面の高さbは10mmであった。更に第1アウタコーン31aの下端から上端までの鉛直方向の距離L<sub>1</sub>は30mmであり、第1アウタコーン31aの下端から第1インナコーン32の上端までの鉛直方向の距離L<sub>2</sub>は115mmであり、第1アウタコーン31aの下端から第2アウタコーン31bの下端までの鉛直方向の距離L<sub>3</sub>は250mmであり、第1インナコーン32の上端から第2アウタコーン31bの下端までの鉛直方向の距離L<sub>4</sub>は125mmであった。なお、熱遮蔽部材30の基材31、両インナコーン32、34及び底壁36をそれぞれカーボンにより形成し、両

保温材 33, 37 をフェルト状の炭素繊維により形成した。

【0017】<比較例 1>図 8 に示すような実施例 1 と同一直径のシリコン単結晶 6 を引上げるためのシリコン単結晶の引上げ装置を用いた。このシリコン単結晶の引上げ装置にはフランジ部 9a、直胴部 9b 及びコーン部 9c を有する熱遮蔽部材 9 が設けられる。直胴部 9b の直径は 400 mm、高さは 300 mm であった。またコーン部 9c の上端の半径は 200 mm、下端の半径は 105 mm であり、高さは 55 mm であった。この熱遮蔽部材 6 の材質は実施例 1 の熱遮蔽部材の基材の材質と同一とした。この引上げ装置は上記のように熱遮蔽部材 9 の形状及びサイズを変更したことを除いて、実施例 1 の装置と同一とした。

【0018】<比較例 2>図 9 に示すような実施例 1 と同一直径のシリコン単結晶 6 を引上げるためのシリコン単結晶の引上げ装置を用いた。このシリコン単結晶の引上げ装置にはフランジ部 10a、下端面 10c、下端部 10d 及びカーボン板 10f を有する熱遮蔽部材 10 が設けられる。下端面 10c の水平面とのなす角度  $\theta$  は 30 度であり、カーボン板 10f の上端半径は 205 mm、下端半径は 100 mm、高さは 350 mm であった。また下端部 10d の半径は 200 mm、高さは 195 mm であった。カーボン板 10f 及び保温材 10e の各材質は実施例 1 の熱遮蔽部材の基材及び保温材の各材質と同一とした。この引上げ装置は上記のように熱遮蔽部材 9 の形状及びサイズを変更したことを除いて、実施例 1 の装置と同一とした。

【0019】<比較試験及び評価>

(a) 熱履歴と温度勾配差

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各引上げ装置でシリコン単結晶への放射熱を考慮した熱伝導解析プログラムに基づいて、単結晶中の熱履歴及び固液界面近傍の温度勾配差の径方向変位状況をそれぞれシミュレーション計算して求めた。前者を図 3 に、後者を図 4 に示す。図 3 において、たて軸はシリコン単結晶の外周近傍 ( $D/2 = 77.5$  mm) の温度を示し、よこ軸は固液界面からの距離を示す。固液界面から 300 mm の高さの位置における単結晶の外周温度が、図 9 に示す比較例 2 では 800℃ になるのに対して、図 8 に示す比較例 1 及び図 2 に示す実施例 1 では 1000℃ 及び 960℃ にそれぞれ維持され、単結晶が急激に冷却されていないことが確認された。図 4 において、たて軸は径方向の各位置における単結晶の固液界面近傍 (界面から 10 mm) の温度勾配から単結晶中心位置の固液界面近傍 (界面から 10 mm) の温度勾配を差し引いた温度勾配差を示す。たて軸では 2.00℃/mm を基準として 100% としている。またよこ軸には比較例 1 の外周面位置での温度勾配の差を 100% としたときの実施例 1 及び比較例 2 のそれぞれの相対的な温度勾配の差を示す。単結晶の外周面

位置において、図 8 に示す比較例 1 の温度勾配差が 100% のときに、図 9 に示す比較例 2 及び図 2 に示す実施例 1 ではそれぞれ約 67% 及び約 62% に低下し、径方向の温度勾配変化が小さいことが確認された。

【0020】(b) COP の数

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各引上げ装置において、同一の条件でシリコン単結晶を引上げた。得られた 3 種類のシリコン単結晶から切出されたシリコンウェーハをラッピングし、面取り加工を施した後、鏡面研磨することにより、直径 6 インチで厚さ  $65.0 \pm 2.5 \mu\text{m}$  の 3 種類のシリコンウェーハを用意した。

【0021】実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各シリコンウェーハの表面の直径 150 mm の円内における 0.12  $\mu\text{m}$  以上の COP の数をレーザマイクロカウンタ (KLA-Tencor 社製、SFS6200) を用いて調べた。これらのそれぞれの平均値を表 1 に示す。

【0022】

【表 1】

	0.12 $\mu\text{m}$ 以上の COP の数 (個/ $\text{cm}^2$ )
実施例 1	0.1 以下
比較例 1	1.1
比較例 2	0.1 以下

【0023】表 1 から明らかなように、0.12  $\mu\text{m}$  以上の COP の数が、比較例 1 のシリコンウェーハでは平均 1.1 /  $\text{cm}^2$  であったのに対して、実施例 1 及び比較例 2 のシリコンウェーハではそれぞれ平均 0.1 個 /  $\text{cm}^2$  以下で少なかった。

【0024】(c) 酸化膜耐圧特性

COP を測定したウェーハと同様の実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各シリコンウェーハについて酸化膜耐圧 (TZDB) の測定を行った。測定したシリコンウェーハのうち、一部は 66%  $\text{O}_2$  雰囲気下、1000℃ で 15 分間熱処理し、残りはその熱処理しなかった。この測定はウェーハ表面に厚さ 25 nm の酸化膜を形成し、その上に電極を形成して、10 MV/cm の直流電圧を 100 秒間印加した。印加した後、再度同様に電圧を印加し、電極に流れる電流量により、各点の酸化膜の破壊の有無を調べ、全点に対する破壊した点数から酸化膜の欠陥密度を算出した。図 5 (a)、図 6 (a) 及び図 7 (a) に熱処理なしの実施例 1 のウェーハ、比較例 1 のウェーハ及び比較例 2 のウェーハの結果をそれぞれ示す。また図 5 (b)、図 6 (b) 及び図 7 (b) に熱処理した実施例 1 のウェーハ、比較例 1 のウェーハ及び比較例 2 のウェーハの結果をそれぞれ示す。図 5～図 7 において黒く塗りつぶした部分は酸化膜が破壊した部分で

ある。

【0025】図8に示した引上げ装置で引上げた単結晶にはCOP等のベカンシー固まりの三次元欠陥が多いため、この単結晶から切出された比較例1の「熱処理なし」(図6(a))のウェーハの酸化膜耐圧は低かった。またこのベカンシー固まりのサイズが0.12μm以上と大きいので、比較例1の「熱処理あり」(図6(b))のウェーハの酸化膜耐圧は、熱処理によってもCOP等のベカンシー固まり欠陥は消滅せず、やはり低かった。一方、図9に示した引上げ装置で引上げた単結晶にはベカンシー点欠陥が多いため、この単結晶から切出された比較例2の「熱処理なし」(図7(a))のウェーハの酸化膜耐圧は非常に低かった。しかしこのベカンシー点欠陥のサイズが0.12μm未満で小さいため、比較例2の「熱処理あり」(図7(b))のウェーハの酸化膜耐圧は、熱処理によってベカンシー点欠陥が消滅し、向上した。これらに対して、図1及び図2に示した引上げ装置で引上げた単結晶にはベカンシー固まりの三次元欠陥もベカンシー点欠陥も少ないため、この単結晶から切出された実施例1の「熱処理なし」(図5(a))のウェーハの酸化膜耐圧も、実施例1の「熱処理あり」(図5(b))のウェーハの酸化膜耐圧も、高かった。これは図1に示す第1保温材33によりCOP等のベカンシー固まりの三次元欠陥が単結晶内に発生するのが抑制され、第2保温材37で引上げられた単結晶を長時間保温するため、ベカンシー点欠陥が殆ど消滅したためと考えられる。

【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、単結晶中心位置及び単結晶外周面位置における結晶軸方向の温度勾配の差( $G_2 - G_1$ )が1.3(℃/mm)程度以下で比較的小さくなるため、COP等の三次元欠陥であるベカンシー固まりの密度を小さくすることができ、また単結晶の外周面近傍の温度が1400℃から1000℃に降下するまでの時間を400分以上と長くすることができるため、単結晶内部で外方拡散や坂道拡散が促進され、ベカンシー点欠陥の密度を低減することができる。この結果、シリコン単結晶をシリコンウェー

ハにしたときの酸化膜耐圧特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施の形態のシリコン単結晶引上げ装置の熱遮蔽部材の要部断面図。

【図2】そのシリコン単結晶の引上げ装置の全体構成図。

【図3】実施例1、比較例1及び比較例2のシリコン単結晶の外周面近傍の熱履歴を示す図。

【図4】実施例1、比較例1及び比較例2のシリコン単結晶の固液界面近傍の温度勾配差の径方向変化状況を示す図。

【図5】実施例1のシリコンウェーハに直流電圧を印加したときの酸化膜欠陥密度を示す図。

【図6】比較例1のシリコンウェーハに直流電圧を印加したときの酸化膜欠陥密度を示す図。

【図7】比較例2のシリコンウェーハに直流電圧を印加したときの酸化膜欠陥密度を示す図。

【図8】従来のシリコン単結晶の引上げ装置の全体構成図。

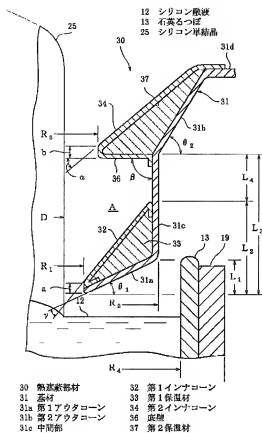
【図9】従来の別のシリコン単結晶の引上げ装置の全体構成図。

【符号の説明】

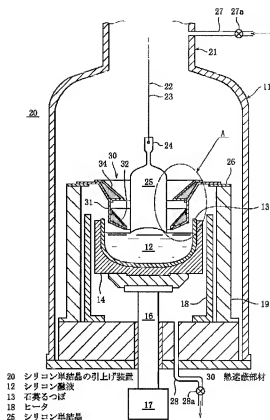
- 11 チャンバ
- 12 シリコン融液
- 13 石英るつぼ
- 18 ヒータ
- 25 シリコン単結晶
- 30 熱遮蔽部材
- 31 基材
- 31a 第1アウタコーン
- 31b 第2アウタコーン
- 31c 中間部
- 32 第1インナコーン
- 33 第1保温材
- 34 第2インナコーン
- 36 底壁
- 37 第2保温材



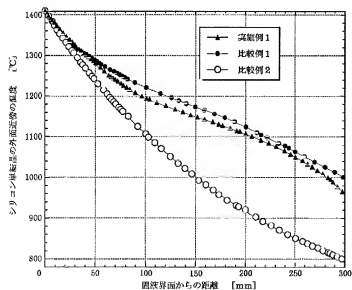
【図1】



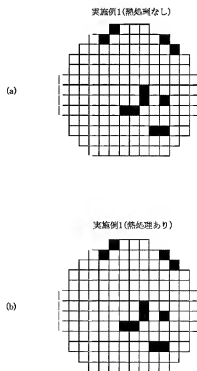
【図2】



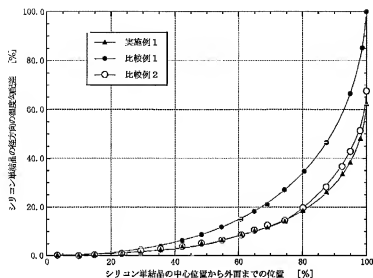
【図3】



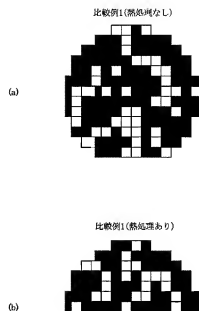
【図5】



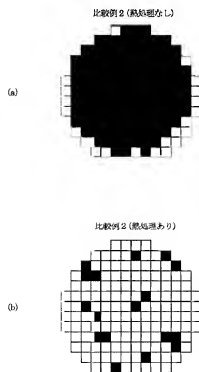
【図4】



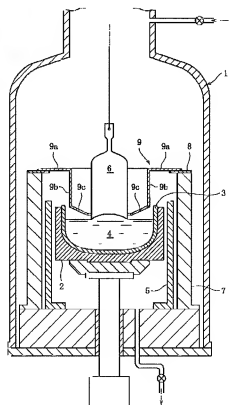
【図6】



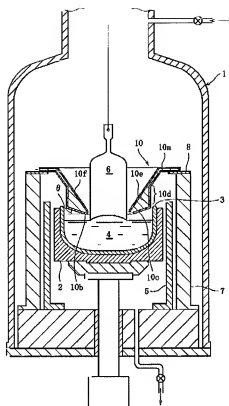
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 貴  
東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内  
(72)発明者 小野 直樹  
埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地 三菱  
マテリアル株式会社シリコン研究センター  
内

(72)発明者 島貫 康  
埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地 三菱  
マテリアル株式会社シリコン研究センター  
内  
Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EG19 EG20  
GA02 HA12 PE22  
5F053 AA13 AA26 AA46 BB04 BB13  
DD01 FF04 GG01 RR03 RR20